講義ノート

統計力学 V

久保亮五（東大理）

§ 19 Brownian motion of a Spin

これまでに述べたことの具体的な応用の例としてスピンのブラウン運動を考えてみよう。z方向にある一定磁場$\vec{H}_0$のもとでLarmor precessionをしているスピンに、$\vec{H}'(t)$というrandomな磁場が加わるとすれば、スピンベクトル$\vec{M}$は

$$i\hbar\frac{d\vec{M}}{dt}=[\vec{M},\mathcal{H}(t)]$$

$$=-i\gamma\vec{M}\times\vec{H}(t) \tag{19.1}$$

に従つて運動する。ここに$\mathcal{H}(t)$は磁場

$$\vec{H}(t)=\vec{H}_0+\vec{H}'(t) \tag{19.2}$$

に対するZeeman energyである。我々の問題は与えられたrandom process $\vec{H}'(t)$からderiveされるprocess $\vec{M}(t)$を定めることである。これは液体や固体の中で、他のスピンとinteractしながら運動するスピンの一つのモデルで、$\vec{H}'(t)$は注目するスピンに対するlocal fieldである。（実際の問題で同種スピンがdipole interactionをしているときなどには、このモデルには必ずしも適当でない点がある）。(19.1)を成分に分けて

$$\left.\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt}&=-\omega_z M_y+\omega_y M_z\\ \frac{dM_y}{dt}&=-\omega_x M_z+\omega_z M_x\\ \frac{dM_z}{dt}&=-\omega_y M_x+\omega_x M_y\end{aligned}\right\} \tag{19.3}$$

ここに

$$\left.\begin{aligned} \omega_x &= \gamma H_x'(t)/\hbar \equiv \omega_x' \\ \omega_y &= \gamma H_y'(t)/\hbar \equiv \omega_y' \\ \omega_z &= \gamma H_z'(t)/\hbar \equiv \omega_0 + \omega_z' \end{aligned}\right\} \quad (19.4)$$

である。ω_0 は unperturbed Larmor frequency, ω_x', ω_y', ω_z' は $\vec{H}'(t)$ に相当する modulation である。

(19.3)の運動方程式は 古典的にも量子論的にも成立つ。古典的には、M_x M_y, M_z を単に C-number とすればよい。これは Euler の方程式にほかならない。量子論ではスピンはもともと Heisenberg operator であるが、我々の問題では、C-number としての M_x , M_y , M_z を取扱えばよい。その意味で、量子的、古典的の区別はないことに注意しよう。これは次のようにして示される。

量子力学的には、density operator $\rho(t)$ を導入すれば、スピン $\vec{S}$ の時刻 t における量子的期待値は

$$\langle \vec{S}(t) \rangle_q = T_r\, \rho(t)\, \vec{S} \qquad (19.5)$$

で与えられる。$\rho(t)$ は

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}(t), \rho] \qquad (19.6)$$

にしたがう。ところで、ρ はスピン演算子 S_x, S_y, S_z の函数で、

$$\rho = \sum_{\ell m} A_{\ell m}\, Y_{\ell m}(\vec{S}) \qquad (19.7)$$

のように、「スピン演算子の調和函数」$Y_{\ell m}(\vec{S})$ によつて展開される。ここに $Y_{\ell m}(\vec{S})$ は

$$\mathrm{Tr}(Y_{\ell m}^{*}\, Y_{\ell' m'}) = 0 \quad (\ell = \ell',\ m = m' \text{ を除く})$$

なる直交条件をみたし、スピン演算子$\vec{S}$の函数に対する完全系をつくつている（ふつうの球面調和函数の拡張である）特に$\ell=1$までで は、(19・7)は

$$\rho=1+M_x(t)S_x+M_y(t)\,S_y+M_z(t)S_z+\cdots \tag{19.8}$$

となるが、$\mathscr{H}(t)$ が特に

$$\mathscr{H}(t)=-\gamma\,\overrightarrow{SH}(t)$$

の形をもつ限りは、(19・6)の運動方程式は、異なるℓをまぜないので、$M_x(t)$, $M_y(t)$, $M_z(t)$の運動方程式は (19・3)と同じ形である。すなわち、量子的なスピンの場合にも、C−number $\vec{M}$ に対する方程式 (19・3)は(19・8) の展開係数に対するもの、換言すれば「量子力学的期待値」に対するものとみればよい。そのような$\vec{M}(t)$は、$\vec{H}'(t)$ の randomness によつてさらにstochastic になつているのである。(ハミルトニアンが$\vec{S}$について高次、たとえば四重極相互作用がふくまれる場合には上の話は成立たない。異なる harmonics がまじるので、ρの展開係数に対する方程式は閉じない)

(19・3)は係数がrandom であるため、Rice の方法はこれに直ちに適用できない。§17で用いた分布函数の方法はここで非常に役立つ。(M_x, M_y, M_z) の空間における分布函数 $f(M_x, M_y, M_z, t)$ を考えると、それは "Liouville eq."

$$\frac{\partial f(\vec{M},t)}{\partial t}=-\left(\frac{\partial}{\partial M_x}\dot{M}_x+\frac{\partial}{\partial M_y}\dot{M}_y+\frac{\partial}{\partial M_z}\dot{M}_z\right)f$$

$$\equiv-(i\omega_0 L_z+i\vec{\omega}'\vec{L})\,f \tag{19.10}$$

をみたす。ここに L_z, L_x, L_yは

$$iL_z=M_x\frac{\partial}{\partial M_y}-M_y\frac{\partial}{\partial M_x}, \quad \text{etc.} \tag{19.11}$$

で定義された"角運動量演算子"である。(19・11)は stochastic Liouville eq. の例である。初期条件

$$f(\vec{M},t_0)=\delta(\vec{M}-\vec{M}_0) \tag{19.12}$$

に対する (19・11)の解を、$\vec{\omega}'(t)$ のあらゆる可能性について平均したもの

$$P(\vec{M}_0,\ t_0 \rightarrow \vec{M}, t) \equiv \langle f(M,t) \rangle \tag{19.13}$$

は (t_0 t) での transition probability に他ならない。

$$f = e^{-i\omega_0 t L_Z} \hat{f} \tag{19.14}$$

とおくと、(19・10)は

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = -e^{i\omega_0 t L_Z} (i\vec{\omega}' \cdot \vec{L}_Z) e^{-i\omega_0 t L_Z} \hat{f} \tag{19.15}$$

となる。$\vec{\omega}'$を、$\vec{H}_0$ に平行な部分と垂直な部分に分けて (19・15)を

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = -ie^{i\omega_0 tL_Z} \{ \frac{1}{2} (\omega'_- L_+ + \omega'_+ L_-) + \omega'_Z L_Z \} e^{-i\omega_0 tL_Z} \hat{f} \tag{19.16}$$

ただし

$$\left.\begin{array}{l} \omega'_\pm = \omega'_x \pm i\omega'_y \\ L_\pm = L_x \pm iL_y \end{array}\right\} \tag{19.17}$$

とかく。

$$e^{i\omega_0 tL_Z} L_\pm e^{-i\omega_0 tL_Z} = e^{\pm i\omega_0 t} \tag{19.18}$$

であるから、(19・16)は

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = -i\omega'_Z(t) L_Z f$$

$$-\frac{i}{2} \{ \omega'_-(t) e^{i\omega_0 t} L_+ + \omega'_+(t) e^{-i\omega_0 t} L_- \} \hat{f} \tag{19.19}$$

のようにかかれる。この右辺の才1項は、$\vec{H}_0$ に平行な modulation で、secular perturbation (又は adiabatic perturbation)に相当する。才2項は$\vec{H}_0$ に垂直な non-secular あるいは non-adiabatic perturbation で、古典的には Larmor precession の amplitude を変化させ

るもの、量子論的には、異なる Zeeman level のあいだの jump をひき起す。

(19・19)を

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = i\Omega(t)\,\hat{f} \tag{19.20}$$

とおいて、これを形式的に積分すれば

$$\hat{f}(t) = e_{\leftarrow}^{\,i\int_0^t \Omega(t')dt'}\, f(0)$$

(19・10)の解は

$$f(t) = e^{-i\omega_0 tL_z}\, e_{\leftarrow}^{\,i\int_0^t \Omega(t')dt'}\, f(0) \tag{19.21}$$

であるが、$\vec{\omega}'(t)$ のあらゆる可能性についての平均をとり、f(0) として (19.12) をえらべば、(19・13)により

$$P(\vec{M}_0, 0, \rightarrow \vec{M}, t) = e^{-i\omega_0 tL_z} \langle e_{\leftarrow}^{\,i\int_0^t \Omega(t')dt'} \rangle\, \delta(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

$$= (\vec{M}|\, e^{-i\omega_0 tL_z} \langle e^{\,i\int_0^t \Omega(t')dt'} \rangle\, |\vec{M}_0) \tag{19.22}$$

が transition probability である。$(\vec{M}|\cdots|\vec{M}_0)$ は $\vec{M}$ の空間における演算子 (transition operator) の matrix element である。

(19・22)の中の $\langle \exp_{\leftarrow} i\int_0^t \Omega(t')dt' \rangle$ は cumulant の形にかかれる。簡単のため、特に、$\vec{\omega}'(t')$ が Gaussian process であり、かつ

$$\left.\begin{aligned} &\langle \omega'_x(t_1)\omega'_y(t_2)\rangle = 0, \quad \langle \omega'_z(t_1)\,\omega'_{\pm}(t_2)\rangle = 0 \\ &\langle \omega'_x(t_1)\omega'_x(t_2)\rangle = \langle \omega'_y(t_1)\omega'_y(t_2)\rangle = \varphi_{\perp}(t_1 - t_2) \\ &\langle \omega'_z(t_1)\omega'_z(t_2)\rangle = \varphi_{/\!/}(t_1 - t_2) \end{aligned}\right\} \tag{19.23}$$

が成立つとしよう。この場合、2次以上の cumulants は Gaussian property によつて消えるから

$$\langle \exp_{\leftarrow} i\int_0^t \Omega(t')dt' \rangle$$

$$=\exp_{\leftarrow}\Big[-\int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_1'\,\{\varphi_{/\!/}(t_1-t_1')L_Z^2$$

$$+\frac{1}{2}\,(e^{i\omega_0(t_1-t_1')}\varphi_\perp(t_1-t_1')L_+L_-+e^{-i\omega_0(t_1-t_1')}\varphi_\perp(t_1-t_1')L_-L_+)\}\Big] \tag{19.24}$$

とかかれる。

しかし (19.24)は見掛けほど簡単ではない。$\exp_{\leftarrow}$ と記したのは、これがなお、ordered exponential であることを意味する。(19.24)の展開項には、たとえば

$$O_{\leftarrow}\int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_1'\int_0^t dt_2\int_0^{t_2} dt_2'\;g_+(t_1-t_1')L_+L_-\,g_+(t_2-t_2')L_+L_-$$

のようなものが含まれる。ここに

$$g_+=e^{i\omega_0(t_1-t_1')}\;\varphi_\perp(t_1-t_1')$$

である。この ordering $O_{\leftarrow}$は、t_1, t_1', t_2, t_2' の順序に従い、L_+, L_-, L_+, L_- を並べよ、という命令である。ほかの組合せに対しても、同様、$\varphi(t_1-t_1')$ の t_1, t_1' には (19.24) に現われている L_Z, L_+, L_- を対応させ commute しないそれらの operator をいつも時間の順序に並べるのである。

このような complication によつて、(19.24)を一般に求めることは必らずしも容易ではないから、これを一般に論ずることはやめて、次に特別な場合を考える。

§20 Adiabatic and Nonadiabatic Effects

以下、H_0 が perturbation H' よりもずつと大きい場合、すなわち

$$\omega_0 \gg \Delta_{/\!/},\ \Delta_\perp \tag{20.1}$$

が満される場合を考える。ここに

$$\Delta_{/\!/}=\sqrt{\langle\omega_Z'^2\rangle}\,, \tag{20.2}$$

$$\Delta_\perp=\sqrt{<\omega_x'^2>}=\sqrt{<\omega_y'^2>}$$

とおいた。(19・19)に見るように、nonadiabatic perturbation は、$\omega_\pm'(t)\,e^{\mp i\omega_0 t}$ という時間変化をもつから、(20・1)すなわち $\omega_0\gg\Delta_\perp$ が成立つなら、non-adiabatic modulation については $\omega_\pm'(t)$ じしんの変化のはやさに無関係に、narrowing condition が成立つ。これは(19・24)を

$$\exp\Big[-\int_0^t dt_1\int_0^{t_1}dt_1'\ \varphi_{/\!/}(t_1-t_1')L_z^2$$
$$-\frac{1}{2}\int_0^\infty dt'(t-t')\{e^{i\omega_0 t'}\varphi_\perp(t')L_+L_-+e^{-i\omega_0 t'}\varphi_\perp(t')L_-L_+\}\Big] \tag{20・3}$$

と近似してよいことを示す。すなわち(19・24)の展開項において、(t_1, t_1')は ronadiabatic terms については実際、ごく接近している場合にのみ significant な寄与を与えるので、一般的な ordering の中から、そのようなものだけを残し、あとを無視してよい。これによつて(19・24)の ordering を省くことができる。

いま

$$\int_0^\infty e^{i\omega_0 t'}\varphi_\perp(t')\,dt'=\frac{1}{2}\gamma_1+i\delta_1 \tag{20・4}$$

とおき(20・3)の中の

$$\int_0^\infty e^{\pm i\omega_0 t'}\,t'\ \varphi_\perp(t')\,dt'$$

の項を省略すると(この項を残しておいてもジヤマにもならないが、(20・1)によつて実際小さい)(20・3)は

$$\exp\Big[-\int_0^t(t-t')\,\varphi_{/\!/}(t')\,dt'\ L_z^2$$
$$-t\{\frac{\gamma_1}{2}(L_x^2+L_y^2)+i\delta_1 L_z\}\Big] \tag{20・5}$$

となる。

もともと、この問題では、運動方程式 (19・1)はベクトル$\vec{M}$の大きさを変えない。(19・22)も $|\vec{M}|$ を変えない transition である。$t=o$での分布を$f(\vec{M},o)$とすれば、tでの分布は、(19・22) (20・5)によつて

$$f(\vec{M},t)=e^{-i(\omega_0+\delta_1)tL_z}$$

$$\times\exp\left[-\int_0^t(t-t')\varphi_{/\!/}(t')dt'\,L_z^2-\frac{\gamma_1}{2}t(L_x^2+L_y^2)\right]f(\vec{M},o) \tag{20・6}$$

で与えられる。演算子L_x, L_y, L_z は函数 $f(\vec{M},o)$ に演算する。$f(\vec{M},o)$を$\vec{M}$の harmonics に展開すれば、各々の成分は (20・6)によつて別々に変化する。特に、$\ell=1$、すなわち、M_x, M_y, M_z の成分について、

$$\left.\begin{aligned}&L_zM_z=0,\\&L_z(M_x\pm iM_y)=\pm(M_x\pm iM_y)\\&(L_x^2+L_y^2+L_z^2)\vec{M}=2\vec{M}\end{aligned}\right\}\tag{20・7}$$

であるから、$\langle M_z\rangle$は

$$<M_z(t)>=e^{-\gamma_1 t}<M_z(o)> \tag{20・8}$$

また$M_\pm$は

$$<M_\pm(t)>=e^{\mp i(\omega_0+\delta_1)t}\,e^{-\frac{1}{2}\gamma_1 t-\int_0^t(t-t')\varphi_{/\!/}(t')dt'}<M_\pm(o)> \tag{20・9}$$

のように変化することがわかる。すなわち

$$\begin{aligned}\gamma_1&=2\mathrm{Re}\int_0^\infty e^{i\omega_0 t}\varphi_\perp(t)\,dt'\\&=\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega_0 t}<\omega_x(o)\omega_x(t)>dt\\&=1/T_1\end{aligned}\tag{20・10}$$

で定義されるT_1は、いわゆるT_1、すなわち longitudinal relaxation time である。

これに対して、横成分、M_x, M_y (または $M_x \pm iM_y$) は (20.9) に見るように単純な relaxation ではない。これはもちろん、adiabatic modulation をまだ一般的にしているからである。これについても narrowing condition

$$\Delta_{/\!/}\tau_c < 1 \tag{20.11}$$

(τ_c は $\varphi_{/\!/}$ の correlation time) が成立つならば (20.9) は

$$\langle M_\pm(t)\rangle = e^{\mp i(\omega_0+\delta_1)t}\, e^{-\gamma_2 t}\langle M_\pm(o)\rangle \tag{20.12}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2}\gamma_1 + \int_0^\infty \varphi_{/\!/}(t')\,dt' \equiv \frac{1}{T_2} \tag{20.13}$$

のようになつて、T_2、すなわち transverse relaxation time をもつて decay する。

上に見たように

$$\omega_0 \gg \Delta_\perp$$

が成立つ限りは、non-adiabatic effect は narrowed limit にあつて adiabatic effect に単に重なるだけであつて、longitudinal relaxation を生じ、それとともに、δ_1 で与えられる non-adiabatic shift を与える。簡単に

$$\varphi_\perp(t) = \Delta_\perp^2\, e^{-t/\tau_c} \tag{20.14}$$

とすると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\Delta_\perp^2\,\tau_c}{1+\omega_0^2\,\tau_c^2} \tag{20.15}$$

$$\delta_1 = \frac{\Delta_\perp^2\,\tau_c^2\,\omega_0}{1+\omega_0^2\,\tau_c^2} \tag{20.16}$$

である。

スピン共鳴で観測される line の巾は、(20.9) の relaxation からきまる。

τ_Cが大きいときには、adiabatic modulation は仮定されたGaussian がそのままに現われるから、line は

$$e^{-(\omega-\omega_0-\delta_1)^2/2\Delta_{\parallel}^2}$$

のようなGaussian shift である。この巾はτ_Cが(20・11)の範囲に入るとともにこれは§16で説明したようにnarrow される。このnarrow された巾にΓ_1の幅、すなわちnon-adiabatic broadening が加わるが、これは(20・15)に見るように

$$1/\tau_C \sim \omega_0 \tag{20.16}$$

の附近でもつとも著しい。さらにmodulation が速くなつて

$$\tau_C \ll \omega_0 , \tag{20.17}$$

の範囲になると、(20・13) (20・16)からわかるように

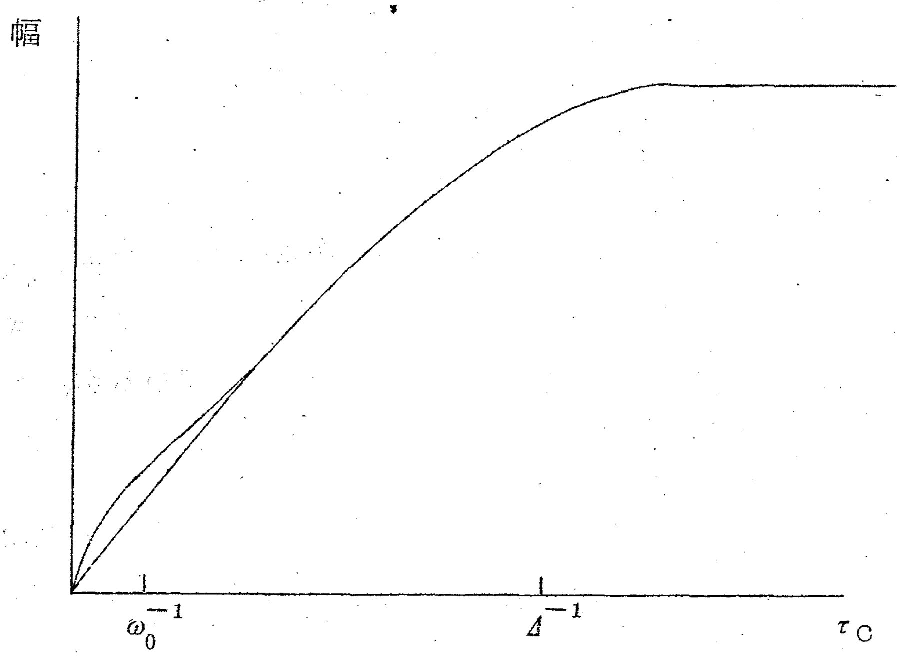
$$\Gamma_2 = \int_0^\infty (\varphi_\perp(t') + \varphi_{\parallel}(t'))\,dt' \simeq \Gamma_1$$

すなわち

$$T_1 = T_2 \tag{20.18}$$

が成立つようになる。(20・17)のように速くmodulate される場合には、perturbation $\vec{H}'(t)$ の縦横の成分を区別する意味がなくなる。これが$T_1 = T_2$ になる理由である。

次の図は、以上に述べた共鳴線の幅とτ_Cの関係を定性的に示す。$\tau_C \sim \omega_0^{-1}$ のへんのふくらみはnonadiabatic broadening である。



(20・11)がみたされ、adiabatic modulation も non-adiabatic modulation もともに narrow されている状態では、(20・8)，(20・12)にみるように、$\vec{M}$の各成分は単純に relax する。これに対応して(19・22)で与えられる transition probability は markoffian になり、diffusion eq. を満足する。$\vec{M}$の方向をθ,ϕで表わすと、transition prob. は

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\theta,\phi;t)=\Big[\frac{1}{T_1}\Big\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big)+\Big(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big)^2\Big\}+\frac{1}{T_2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}-\hat{\omega}_0\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big]P(\theta,\phi;t) \tag{20.19}$$

にしたがう。ここに

$$\hat{\omega}_0=\omega_0+\delta_1$$

は nonadiabatic shift を含む Larmor freq. である。Mの平均値は

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle M_x(t)\rangle&=-\hat{\omega}_0\langle M_y(t)\rangle-\frac{\langle M_x(t)\rangle}{T_2}\\ \frac{d}{dt}\langle M_y(t)\rangle&=\hat{\omega}_0\langle M_x(t)\rangle-\frac{\langle M_y(t)\rangle}{T_2}\end{aligned}\right\}\tag{20.20}$$

$$\frac{d}{dt}\langle M_Z(t)\rangle = -\frac{\langle M_Z(t)\rangle}{T_1}$$

にしたがう。

ここで、$\langle M_Z(t)\rangle$ は $\langle M_Z(t)\rangle = 0$ に向つて relax するようになつてしまつた。$\vec{H}_0$ が与えられているから、本当はこれは

$$\langle M_Z\rangle = \chi H_0$$

（χ は磁化率）に落着かなければならない。これは運動方程式 (19.1) で $\vec{H}'(t)$ をいきなり randam force としたからである。このため Langevin eq. (8.5) の friction term に相当するものがここにはない。実際、local field $\vec{H}'(t)$ の作用として、何か friction に相当するもの、たとえば Landau-Lifshitz 型の friction ── を仮定すれば、(20.20) の最後の式の代りに

$$\frac{d}{dt}\langle M_Z(t)\rangle = -\frac{M_Z(t) - \chi H_0}{T_1} \tag{20.21}$$

を導びくことができる（久保、橋爪；未発表)。

実際のスピン共鳴の問題では、スピンのあいだの dipolar interaction が局所磁場を生ずる。原子の空間的運動、あるいはスピンの exchange interaction はこの local field の時間的 modulation を与える。この modulation が dipolar int. の大きさそのものに比べてはやいと narrowing が起る。これが motional narrowing 又は Exchange narrowing であるが、NMRに対するその古典的な例が Bloembergen, Purcell, Pound (Phys. Rev. 73 679 (1948)) によつて与えられたことは有名である。量子力学的な定式化は Kubo, Tomita (J. Phys. Soc. Japan 9 888 (1954)) によつて与えられた。